

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 048**

51 Int. Cl.:
C04B 18/14 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09702966 .4**
96 Fecha de presentación: **15.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2238087**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN MATERIAL GRANULAR.**

30 Prioridad:
15.01.2008 WO PCT/EP2008/050411

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**RECOVAL BELGIUM
RUE DU DRIA, 46
6240 FARCIENNES, BE**

72 Inventor/es:
**NGUYÉN, Evelyne;
VAN MECHELEN, Dirk y
DESCAMPS, Philippe**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 048 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un material granular.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material granular para su mezcla con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua, a fin de producir mortero u hormigón.

5 La industria del acero produce grandes cantidades de materiales de desecho, en particular, en forma de impurezas o escoria de acero. El desechado de esos residuos constituye un problema significativo, en particular, para la escoria de acero que contiene contaminantes tales como metales pesados, por ejemplo, cromo, níquel o molibdeno, y/o halógenos, por ejemplo, flúor, que pueden constituir un riesgo significativo para el medioambiente y la salud, en el caso de que se filtren o lixivien al exterior, en el medioambiente y, en particular, en fuentes de suministro de agua y/o en la cadena alimenticia.

10 La Escoria de Alto Horno Granulada (GBFS –“Granulated Blast Furnace Slag”), formada principalmente por una fase amorfa de una mezcla de óxidos de calcio, de silicio, de aluminio y de magnesio formados tras un temple o enfriamiento rápido de la escoria fundida, puede utilizarse al menos como agregado basto en composiciones de hormigón, o bien, en una forma finamente molida (GGBFS –“Ground GBFS”), como sustituto del cemento. Sin embargo, la fracción fina de escoria lentamente enfriada y, por tanto, mayormente cristalina, ha mostrado hasta el presente propiedades extremadamente negativas de absorción de agua. Semejante escoria contiene γ -silicato de dicalcio, que no tiene propiedades aglomerantes pero, por otra parte, es capaz de absorber grandes cantidades de agua. Esto tiene efectos perjudiciales, por ejemplo, para la durabilidad del hormigón y su capacidad de ser trabajado, en el caso de que esta escoria se utilice como agregado fino (esto es, arena) o relleno. Como el γ -silicato de dicalcio absorbe gran cantidad del agua vertida en la mezcla de hormigón, esta no consigue hacerse lo suficientemente fluida como para ser vertida de manera eficaz, lo que impide que pueda trabajarse con ella. Es más, a medida que el agua atrapada en el seno de la escoria es liberada durante el proceso de fraguado del hormigón, puede formar pequeños huecos que van en detrimento de su resistencia y durabilidad.

15 A temperatura ambiental, la escoria de limo-silicato cristalino comprende generalmente cristales de silicato de dicalcio, $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$, tanto en su estado polimórfico β como en el γ . A medida que el silicato de dicalcio fundido se enfría lentamente y se solidifica, pasa por diversas formas polimórficas:

- α con estructura cristalina hexagonal,
- α_H' con estructura cristalina ortorrómbica,
- α_L' con estructura cristalina ortorrómbica,
- 20 β con estructura cristalina monoclinica, y
- γ con estructura cristalina ortorrómbica.

30 Como la última transición está asociada a un incremento de aproximadamente el 12% en volumen, ello provoca elevadas tensiones y microgrietas en los cristales de silicato de dicalcio del estado ortorrómbico y polimórfico. Estas microgrietas explican lo desventajoso de las propiedades de absorción de agua que se han encontrado hasta el presente en la escoria que contiene γ -silicato de dicalcio, en tanto en cuanto el agua es absorbida en su seno por capilaridad.

35 El incremento de volumen en la transición del estado polimórfico β al estado polimórfico γ no solo provoca microgrietas, sino incluso la fractura y separación de los granos. Como resultado de ello, la fina fracción de la escoria será desproporcionadamente rica en γ -silicato de dicalcio, comparativamente blando. Debido a las microgrietas anteriormente mencionadas y a la capilaridad asociada, esta fina fracción de la escoria tendrá una capacidad de absorción de agua de más del 35%. Y lo que es más, en condiciones comparativamente húmedas, es capaz de retener esta agua durante periodos de tiempo más largos.

40 En el artículo “El uso de escoria de acero inoxidable en el hormigón” (“*The use of stainless steel slag in concrete*”), de A. Kortbaoui, A. Tagnit-Hamou y P.C. Aïtcin, Cement-Based Materials [Materiales basados en el cemento], páginas 77-90, 1993, se proponía un procedimiento para producir mortero u hormigón que comprendía la etapa de mezclar al menos una fina fracción de partículas de escoria de acero, que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua para producir dicho mortero o dicho hormigón. Sin embargo, la cantidad utilizada estaba limitada por el efecto negativo que tenía esa fina fracción en la capacidad de ser trabajada de la mezcla de cemento. Puesto que la fina fracción de escoria de acero puede absorber grandes cantidades de agua, el uso de las cantidades normales de agua en la mezcla dará como resultado una pasta espesa, casi sólida. En particular, este impacto negativo en la susceptibilidad para ser trabajada de la mezcla de cemento la hará inadecuada para su uso en hormigón compactado por sí mismo o de autocompactación, según se define por las Directrices Europeas para el Hormigón de Autocompactación, publicadas por la Organización Europea del Hormigón Precolado (“European Precast Concrete Organisation”), la Asociación Europea

del Cemento (“European Cement Association”), la Organización Europea del Hormigón Listo para su Mezcla (“European Ready-mix Concrete Organisation”), la Federación Europea de Asociaciones de Mezclas de Hormigón (“European Federation of Concrete Admixture Associations”) y la Federación Europea de Especialistas en Productos Químicos y Sistemas de Hormigón para la Construcción (“European Federation of Specialists Construction Chemicals and Concrete Systems”). Añadir más agua, sin embargo, tendrá un impacto negativo en la resistencia del hormigón, ya que se forma una película de agua alrededor de cada partícula de escoria de acero, que dejará un espacio vacío una vez que se endurezca el hormigón. Los intentos de compensar este hecho mediante la adición de un agente plastificante o un cemento aumentarán el coste.

Por otra parte, en las instalaciones de producción de hormigón, el agua que es adsorbida sobre las partículas de los agregados finos y bastos (puesto que esta agua se encuentra fácilmente disponible en el mortero o en la mezcla de hormigón) se tiene en cuenta a la hora de ponderar los diferentes ingredientes del hormigón o del mortero que se ha de preparar, pero no así la cantidad de agua que es absorbida más intensamente en el seno de estos agregados. El agua absorbida se determina, más concretamente, determinando la densidad de “superficie seca” de los agregados y calculando la diferencia entre la densidad real de estos agregados y la densidad de “superficie seca” de los mismos. Cuando las partículas de escoria de acero están secas, absorben una gran cantidad de agua de la composición de hormigón o de mortero, lo que tiene como resultado, como se ha explicado en lo anterior, una pobre susceptibilidad de ser trabajada. Por otra parte, puesto que la cantidad de agua absorbida en las partículas de escoria de acero tiene un importante efecto en la densidad de las partículas de escoria de acero, el uso de partículas de escoria de acero, secas o húmedas, tendrá, además, un considerable efecto en la composición del hormigón o del mortero según sean ponderados los diferentes componentes. Los ensayos del presente Solicitante han revelado que la fina fracción de escoria no templada puede absorber más del 35% en peso de agua (determinado sobre la base del peso de “superficie seca”, es decir, que no incluye nada de agua adsorbida sobre las partículas de escoria), en tanto que, tras el secado a 42°C, el contenido de agua puede ser menor que la décima parte de eso. Esto tiene como resultado un intervalo de contenidos de agua muy amplio en condiciones reales, antes bien que de laboratorio, lo que, en la práctica, hace muy difícil mantener parámetros de material consistentes bajo diversas condiciones climáticas, especialmente habida cuenta de que el contenido de agua absorbida en las partículas de escoria no se tiene presente a la hora de ponderar los ingredientes del hormigón o del mortero. Una desventaja de una elevada absorción de agua es que el aumento del peso específico de la escoria saturada de agua y de las mezclas de mortero o de hormigón que la contienen, tiene como resultado unos costes de transporte más altos y requiere unas cajas más fuertes a la hora de colar el hormigón.

También, el agua absorbida en el seno de las partículas de escoria puede formar embolsamientos en el hormigón o el mortero que las contiene. Estos embolsamientos de agua pueden hacer que el material terminado sea más vulnerable a las heladas. Por último, puesto que la escoria puede contener metales pesados, la filtración sigue siendo un problema considerable.

En el documento EP 1.420.000, se ha utilizado una fina fracción de escoria no templada que contiene γ -silicato de dicalcio, no como arena sino como mezcla de cemento. De esta forma, la cantidad de agua se ajusta a la cantidad de escoria. Sin embargo, los ensayos de esa divulgación muestran una rápida disminución de la resistencia a la compresión del mortero resultante al aumentar la relación de escoria / cemento. El uso de semejante material fino de escoria se ve, por tanto, limitado a cantidades comparativamente pequeñas, ya que la mezcla de cemento representa solo una pequeña fracción del peso total del mortero u hormigón resultante.

Por todas estas razones, la fina fracción de escoria no templada con contenido de γ -silicato de dicalcio ha demostrado ser, hasta ahora, muy difícil de reciclar.

El problema acometido por la presente invención es, por tanto, reducir la absorción del agua y la filtración o lixiviación de metales pesados de una fina fracción de partículas de escoria de acero que contiene una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, a fin de ser capaz de aumentar la cantidad de este material de desecho que puede mezclarse con al menos un agente aglomerante y con agua para producir mortero u hormigón.

Este problema se resuelve gracias a un procedimiento que comprende una etapa de agregación y una etapa de carburación. En la etapa de agregación, partículas de escoria de acero procedentes de una fina fracción de escoria de acero, en particular, una fina fracción de escoria de acero que contiene una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, son agregadas en granos mayores a fin de formar un material granular más grueso o basto. En la etapa de carburación que sigue, las partículas agregadas hasta formar dicho material granular más basto son carburadas por medio de dióxido de carbono con el fin de producir un material granular carburado.

Mediante la combinación de estas etapas, se obtiene un material con una absorción de agua significativamente más baja y, por tanto, una susceptibilidad de ser trabajado significativamente mejor cuando se mezcla con cemento y agua. La carburación convierte los hidróxidos de calcio y/o de magnesio en fases de carbonato de calcio y de magnesio con propiedades aglomerantes que cierran las microgrietas en las finas partículas de escoria de acero, reduciendo significativamente su afinidad al agua, y las unen o ligan entre sí en el seno de cada grano, con lo que se proporciona, ya sin ningún agente aglomerante adicional, un material más duro y grueso o basto que la fina fracción de escoria inicial, con un abanico mucho más amplio de aplicaciones. El contenido de agua en el seno de estos

- 5 granos (contenido de agua de "superficie seca") permanece dentro de un intervalo mucho más estrecho a lo largo y ancho de las diversas condiciones de calor y humedad diferentes, por lo que hace su uso en mezclas de hormigón y de cemento mucho más práctico en condiciones reales que el de las finas escorias de acero no tratadas. Además, la etapa de carburación también proporciona unos medios para captar el dióxido de carbono, el cual, en caso contrario, sería un problema como consecuencia del efecto invernadero, y atrapa los metales pesados en el seno de los granos, reduciendo la filtración o lixiviación contaminante.
- 10 Aunque en la Solicitud de Publicación de Patente japonesa JP 2001-026470 se ha propuesto carburar la superficie de la escoria de acero que contiene contaminantes, al objeto de atraparlos en ella y endurecer la superficie de la escoria de acero, así como utilizarla como material de construcción, no se ha considerado agregarla primeramente a, o mezclarla con, un agente aglomerante hidráulico y agua con el fin de producir mortero u hormigón. Por otra parte, puesto que en el procedimiento divulgado la escoria es carburada sólo en la superficie, sus propiedades mecánicas siguen siendo insuficientes y los contaminantes siguen pudiendo filtrarse al exterior si se rompe la superficie.
- 15 En la divulgación "Carburación acelerada de materiales de silicato de calcio de desecho" ("*Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials*"), presentada en el Foro de Jóvenes Investigadores (Young Researchers Forum) organizado por el Grupo de Materiales de Construcción de SCI (SCI Construction Materials Group) y publicada el 27 de abril de 2000, se ha propuesto un procedimiento para carburar una fina fracción de partículas de escoria de acero que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, dentro de un molde, a fin de producir un material de construcción endurecido en forma de briquetas.
- 20 Este procedimiento presenta, sin embargo, diversas desventajas. En primer lugar, debido a la difusión limitada del CO₂ en el interior del molde, este procedimiento únicamente es adecuado para producir pequeñas partes de construcción previamente coladas. Por otra parte, incluso con tales partes de pequeño tamaño, es difícil garantizar que el material sea carburado uniformemente, por lo que queda habitualmente un núcleo insuficientemente carburado, con insatisfactorias propiedades mecánicas y de filtración.
- 25 Como alternativa, en la Publicación de Solicitud de Patente japonesa JP 2003-212617 se ha propuesto otro procedimiento en el que una fina fracción de partículas de escoria de acero que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, se mezcla con un agente aglomerante y con agua dentro del molde antes de ser carburada. Puesto que, en este caso, la etapa de carburación se lleva a cabo también en el molde, tras la mezcla de los componentes, este procedimiento también presenta las mismas desventajas. No puede ser aplicado sobre el terreno, ni para colar partes grandes en hormigón, sin un equipo de carburación complejo.
- 30 Con el procedimiento de la invención, sin embargo, puesto que su producto es un material granular suelto, será posible carburar la fina fracción de escoria de acero con antelación, y obtener un material granular que es fácil de almacenar y manejar antes de ser mezclado con el agente aglomerante y con agua de una forma convencional.
- 35 En la Solicitud de Patente Internacional WO 2007/096671, se ha propuesto un procedimiento para producir mortero u hormigón, que comprende la etapa de carburar finos materiales de desecho antes de mezclarlos con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua. Sin embargo, los materiales de desecho mencionados son residuos de procesos de canteado y de combustión, y no parece que hubiera sido evidente para la persona experta que fuera ventajoso, o siquiera posible, aplicar el mismo procedimiento a escoria de acero y, más específicamente, a una fina fracción de partículas de escoria de acero que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio.
- 40 En la Solicitud de Patente francesa FR 2.735.767 se ha descrito un procedimiento para producir hormigón, que comprende la etapa de carburar partículas de escoria de acero más gruesas o bastas con el propósito de crear una capa impermeable al agua en torno a cada partícula e impedir una lenta hidratación e hinchamiento del limo libre que existe en el seno de las partículas de escoria, una vez que se han incorporado en el hormigón, de tal manera que puede incorporarse en el seno del hormigón una mayor cantidad de estas partículas de escoria más gruesas.
- 45 Sin embargo, el problema de la susceptibilidad para ser trabajado, causado por la absorción de agua por el γ -silicato de dicalcio, no se ha acometido ni siquiera mencionado, especialmente por lo que respecta a una fina fracción de escoria de acero que contenga una porción significativa de γ -silicato de dicalcio y que pueda ser utilizada, en cualquier caso, debido a su tamaño de partículas, solo en cantidades bastante pequeñas en el hormigón. Este problema se resuelve, sin embargo, con el procedimiento de la presente invención, en virtud de la etapa de agregación a la que se somete la fina fracción de escoria. Por otra parte, la carburación superficial de partículas de escoria de acero propuesta en esta Solicitud de Patente francesa no constituye una solución satisfactoria al problema del hinchamiento, puesto que la humedad retenida en el núcleo de las partículas provocará, en cualquier caso, una cierta hidratación que hinchará las partículas y agrietará la capa impermeable al agua, anulando sus beneficios.
- 50
- 55 Ventajosamente, el contenido de agua de dichos granos de mayor tamaño durante la etapa de agregación es controlado de tal manera que, al final de dicha etapa de agregación, este se encuentra dentro de un intervalo de entre el 5% en peso, preferiblemente, del 3% en peso, por encima y por debajo del contenido óptimo de agua, lo que tiene como resultado una densidad en seco máxima en un ensayo de compactación de Proctor de conformidad con

- 5 ASTM D698 / AASHTO T99, con las partículas utilizadas para producir los granos más grandes. La densidad de Proctor, esto es, la densidad en seco de un polvo de material granular, medida de acuerdo con un ensayo de compactación de Proctor, indica cuán estrechamente están empaquetadas sus partículas y varía de acuerdo con su contenido de agua. Es así posible, mediante ensayos de Proctor en diversos grados de humedad con las partículas de escoria de acero utilizadas en el procedimiento, determinar para qué contenido de agua estarán las partículas más densamente compactadas. Controlando el suministro de agua antes y/o durante la etapa de agregación, o, si es necesario, secando el material con el fin de obtener aproximadamente el mismo contenido de agua en el material granular, es posible conseguir la misma compactación óptima en el seno de los granos.
- 10 Partículas más densamente pobladas dentro de los granos darán como resultado granos más duros tras la carburación, con partículas más fuertemente unidas. Dentro de estos intervalos de valores del contenido de agua, será, por tanto, posible conseguir una mejor densidad, empaquetamiento y resistencia cohesiva de interfaz de las partículas dentro de cada grano del material granular. Es más, la absorción de agua adicional se verá reducida, lo que mejorará la susceptibilidad para ser trabajada de la mezcla con un agente aglomerante y agua.
- 15 Ventajosamente, las partículas de escoria de acero pueden tener tamaños no más grandes que x , siendo x no mayor que 4 mm, preferiblemente no mayor que 3 mm, más preferiblemente no mayor que 2 mm y, de la forma más preferida, no mayor que 1 mm. Las partículas de escoria de acero de estos tamaños pueden ser particularmente ricas en γ -silicato de dicalcio y, por tanto, más difíciles de reciclar por otros medios.
- 20 De forma ventajosa, los granos del material granular más gruesos pueden tener tamaños de hasta y , incluido y , siendo y mayor que $2x$, preferiblemente mayor que $3x$, más preferiblemente mayor que $4x$ y, de la forma más preferida, mayor que $5x$. Semejante material granular más grueso puede resultar más útil en una mezcla de hormigón que partículas más finas, ofrecer una mejor capacidad de flujo o fluencia y susceptibilidad de ser trabajado, y, con todo, seguir siendo fácil de almacenar y de manejar en forma de material suelto, antes de la etapa de mezcla.
- 25 Sin embargo, y puede ser preferiblemente más pequeño que 25 mm, de preferencia menor que 20 mm y, más preferiblemente, más pequeño que 15 mm. Puesto que la etapa de carburación tiene lugar después de dicha etapa de agregación, ello facilita una carburación más completa del material granular más grueso, que si dicho tamaño fuese mayor.
- 30 Ventajosamente, dicho material granular más grueso o basto puede ser agitado durante dicha etapa de carburación, preferiblemente, de una manera sustancialmente continua. Puede conseguirse de este modo una carburación mejorada, más homogénea.
- 35 De forma ventajosa, puede añadirse un agente aglomerante hidráulico, en particular, cemento Pórtland común (OPC –“ordinary Portland cement”), a dichas partículas de escoria de acero antes de, y/o durante, dicha etapa de agregación, en particular, con una relación de peso alta con respecto a las partículas de escoria de acero, comprendida entre el 1% y el 10%. Además de un incremento de la resistencia mecánica del material granular carburado y del hormigón y/o el mortero así obtenidos, el uso de este aditivo tiene también, sorprendentemente, consecuencias positivas en una supresión adicional de la filtración o lixiviación al exterior de cromo y molibdeno desde el material granular carburado.
- 40 Ventajosamente, dicho material granular carburado puede contener al menos el 2% en peso, aún más preferiblemente al menos el 3% en peso y, de la forma más preferida, al menos el 4% en peso de carbonatos producidos durante la etapa de carburación. Se garantiza, de esta forma, una buena cohesión de las partículas de escoria sólidas agregadas en cada grano.
- 45 Ventajosamente, dicha etapa de carburación puede llevarse a cabo en un procedimiento continuo de flujo en contracorriente. También de forma ventajosa, dicha etapa de carburación puede ser acelerada artificialmente, por ejemplo, mediante la carburación con un gas, tal como, por ejemplo, gases de combustión, que comprende al menos el 5% en volumen, preferiblemente al menos el 8% en volumen y, más preferiblemente, al menos el 10% en volumen de dióxido de carbono. Estas dos características ayudan a conseguir una carburación más compleja de las partículas de escoria de acero. La carburación con gases de humos industriales proporcionan, por añadidura, un uso ventajoso del dióxido de carbono que, en caso contrario, sería habitualmente emitido directamente a la atmósfera como gas de efecto invernadero.
- 50 Preferiblemente, después de dicha carburación, dicho gas puede aún ser utilizado para reducir la alcalinidad de las aguas efluentes que tienen un pH mayor que 11. El manejo de la escoria de acero, en particular, a la hora de enfriarla y machacarla y cribarla, produce a menudo, como producto de desecho, tales aguas efluentes altamente alcalinas, con un alto contenido de iones de calcio, sodio, magnesio y/o potasio. El burbujeo de este gas a través de tales aguas efluentes reducirá adicionalmente su contenido de dióxido de carbono al tiempo que reduce simultáneamente su alcalinidad, reduciendo el impacto medioambiental de ambos.
- 55 Ventajosamente, dicho gas puede comprender menos del 30% en volumen, preferiblemente menos del 25% en volumen y, más preferiblemente, menos del 20% en volumen de dióxido de carbono. También de forma ventajosa, dicha etapa de carburación puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 10°C y 100°C, en particular, a una

temperatura de menos de 80°C y, más particularmente, a una temperatura inferior a 60°C. Esto se corresponde con el contenido de dióxido de carbono y la temperatura de los gases de humos que se obtienen de un amplio abanico de procesos industriales, lo que permite el uso de los procedimientos de la invención para la captura de dióxido de carbono en esos procesos industriales con un mínimo de disposiciones especiales.

5 De forma ventajosa, dicha etapa de carburación puede llevarse a cabo a una presión menor que 10 bares y, de preferencia, sustancialmente a la presión ambiental. Además de requerir instalaciones menos complejas y un menor consumo de energía, se ha encontrado por los presentes inventores que, sorprendentemente, dicha carburación a baja presión tiene efectos positivos sobre la resistencia de la escoria de acero carburada y, sobre todo, en su comportamiento de filtración. Presumiblemente, una presión baja favorece el crecimiento de los cristales en lugar de la nucleación cristalina, de la cual se sabe que da lugar a cristales de carbonato muy pequeños caracterizados por unas pobres propiedades aglomerantes. Aparentemente, la carburación a baja presión produce cristales de carbonato más grandes que refuerzan las partículas de escoria de acero y que también atrapan metales pesados, tales como el cromo y el molibdeno, en el seno de las partículas. Además, a tales presiones bajas, la carburación de las fases de silicato presentes en el cemento eventualmente añadido sigue siendo limitada. Dicha carburación de las fases de silicato (por ejemplo, la alita, la belita) podría provocar una caída del valor de pH, lo que podría, a su vez, reducir, posiblemente, la retención de los metales pesados.

20 Ventajosamente, dichas partículas de escoria de acero pueden comprender, en particular, al menos 3.000 ppm [partes por millón], más en particular, al menos 5.000 ppm, de cromo. La escoria de acero inoxidable normalmente contiene cantidades significativas de metales pesados, lo que complica su desecho por razones medioambientales y de salud pública. Gracias a este procedimiento de la invención, es posible utilizar de forma productiva este desecho, de otro modo problemático, como material secundario, por ejemplo, arena sintética, para la producción de un mortero u hormigón que exhiba una retención satisfactoria de esos metales pesados. En particular, el procedimiento de la invención parece ser particularmente ventajoso para el tratamiento de una fina fracción de escoria de acero inoxidable que comprende al menos 100 ppm, en particular, al menos 1.000 ppm y, más particularmente, al menos 2.500 ppm de molibdeno. Tales concentraciones elevadas de molibdeno están llegando a ser cada vez más comunes en la escoria de acero inoxidable como consecuencia de los requisitos de calidad, y, hasta ahora, han venido complicando más el desecho de dicha escoria.

30 Ventajosamente, puede añadirse un compuesto de bario soluble en agua, tal como, por ejemplo, hidróxido de bario, cloruro de bario y/o sus productos asociados, a las partículas de escoria de acero antes de dicha etapa de carburación. Dicho aditivo reduce adicionalmente la filtración al exterior de metales pesados, tales como el cromo y el molibdeno, desde el producto del método de la invención.

35 De forma ventajosa, una base, en particular, hidróxido de sodio y/o de potasio, se añade a las partículas de escoria de acero antes de dicha etapa de carburación, a fin de contrarrestar la caída del pH debida a la carburación y, si es posible, amortiguar las partículas de escoria de acero carburadas con un pH mayor que 11,5, más particularmente mayor que 12. Se ha encontrado que la filtración o lixiviación de cromo y molibdeno es la más baja si el pH se mantiene aproximadamente por encima de 12, en particular, entre 12 y 13. Por otra parte, se ha encontrado también que este aditivo facilita la hidratación de los óxidos amorfos de calcio y magnesio contenidos en dicha fina fracción de escoria de acero.

40 Ventajosamente, dichas partículas de escoria de acero pueden contener al menos el 3% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso y, más preferiblemente, al menos el 7% en peso de γ -silicato de dicalcio.

45 La presente invención también se refiere a un material granular carburado producido de acuerdo con el procedimiento de la invención, así como a un material granular carburado de partículas de escoria de acero agregadas que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, en particular, al menos el 3% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso y, más preferiblemente, al menos el 7% en peso, y unidas dentro de cada grano por una matriz sólida que comprende al menos carbonatos de calcio y/o de magnesio.

Ventajosamente, dichas partículas de escoria de acero pueden estar empaquetadas o compactadas dentro de cada grano con una densidad de empaquetamiento no menor que el 5% menos de densidad máxima de Proctor, según se determina por ensayos de compactación de Proctor de acuerdo con ASTM D698 / AASHTO T99, llevados a cabo en dichas partículas de escoria de acero.

50 Ventajosamente, el material granular carburado puede tener una densidad volumétrica de menos de 1.800 kg/m³, preferiblemente menor que 1.600 kg/m³ y, más preferiblemente, menor que 1.500 kg/m³. Aunque es ventajoso, en la mayoría de circunstancias, conseguir un empaquetamiento tan estrecho y denso como sea posible, el material granular carburado así obtenido seguirá siendo un agregado de peso ligero que presenta ventajas por sí mismo en su uso en mezclas de hormigón y de mortero, tales como la de permitir la construcción de estructuras robustas y, sin embargo, de peso ligero.

55 La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir mortero u hormigón mezclando el material granular carburado con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua.

Cuando se dan porcentajes en peso en la presente memoria, estos son porcentajes en peso seco.

Se describirá a continuación una realización particular de la invención, de forma ilustrativa pero no limitativa, con referencia a las siguientes figuras:

5 la Figura 1 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento para separar una fina fracción de escoria de acero inoxidable para su uso en una realización particular del método de la invención;

la Figura 2 es un diagrama que representa las transiciones de fase durante el enfriamiento de silicato de dicalcio;

la Figura 3 es un diagrama esquemático que representa una realización particular del método de la invención;

la Figura 4 representa curvas comparativas de distribución del tamaño de grano;

la Figura 5 representa curvas de mojado y de secado para partículas de escoria de acero sin tratar; y

10 la Figura 6 representa curvas de mojado y de secado para granos carburados de partículas de escoria de acero agregadas.

15 La Figura 1 ilustra un procedimiento para separar una fina fracción de partículas de escoria de acero inoxidable. Esta fina fracción es rica en γ -silicato de dicalcio y presenta propiedades de absorción de agua que normalmente impiden que sea utilizada en mezclas con agentes aglomerantes hidráulicos, tales como el cemento Pórtland común. En este procedimiento de separación, la escoria de limo-silicato fundida de un horno 1 de acero inoxidable es vaciada en unas cubetas 2 y transportada en estas cubetas 2 hasta unos receptáculos o pozos de enfriamiento 3, en cuyo interior de deja enfriar lentamente hasta solidificarse. Como el enfriamiento es comparativamente lento, la escoria no se solidificará casi totalmente en una fase amorfa, como la GBFS, sino, por el contrario, en gran medida en fases cristalinas. Un componente significativo de la escoria de limo-silicato es el silicato de dicalcio, $(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$. A medida que el silicato de dicalcio cristalino se enfría, pasa por diversas formas polimórficas según se ilustra en la Figura 2:

α con estructura cristalina hexagonal,

α_H' con estructura cristalina ortorrómbica,

α_L' con estructura cristalina ortorrómbica,

β con estructura cristalina monoclinica, y

25 γ con estructura cristalina ortorrómbica.

30 Con el silicato de dicalcio puro en condiciones de laboratorio, la transición del α_L' -silicato de dicalcio al β -silicato de dicalcio se producirá a 675°C, a la que seguirá entonces la transición de β -silicato de dicalcio a γ -silicato de dicalcio a 490°C. Como la transición del β -silicato de dicalcio al γ -silicato de dicalcio implica un incremento del 12% en volumen debido a su diferente estructura cristalina, esta romperá los cristales de silicato de dicalcio. Esto pulveriza una fracción de la escoria. La transición también provoca microgrietas en los finos granos de γ -silicato de dicalcio, lo que parece explicar por qué este fino polvo puede absorber y retener grandes cantidades de agua. Estas propiedades de absorción de agua hacen que este fino polvo de γ -silicato de dicalcio sea altamente inapropiado en la mayoría de usos en la construcción.

35 Puesto que incluso con la adición de estabilizadores químicos y otras medidas conocidas por la persona experta, parece muy difícil evitar por completo la formación del γ -silicato de dicalcio en la escoria de limo-silicato principalmente cristalina, y como, en cualquier caso, estas medidas pueden interferir en el funcionamiento económico del horno 1, se ha propuesto extraer una fina fracción de la escoria porque, debido a la fractura de los granos asociada a la transición γ - β , esta fina fracción está enriquecida en γ -silicato de dicalcio.

40 En el procedimiento ilustrado en la Figura 1, se extrae una escoria fundida del horno 1 de acero inoxidable y se lleva a unos pozos de enfriamiento 3. Tras su enfriamiento, la escoria solidificada será excavada y extraída de estos pozos de enfriamiento 3 y suministrada a través de una tolva 4. La tolva 4 comprende una rejilla para detener todas las piezas de escoria de tamaño excesivo 6, en este caso particular, las que son mayores de 300 mm. Como las piezas de tamaño excesivo podrían dañar las trituradoras utilizadas en este último procedimiento, estas piezas de tamaño excesivo 6 son extraídas para su tratamiento ulterior particular, tal como su rotura con martillos y la extracción de grandes fragmentos de metal, antes de ser suministradas de nuevo a través de la tolva 4.

45 Las partículas de escoria menores que 300 mm caen a través de la tolva 4 sobre una primera cinta transportadora. Esta primera cinta transportadora las transporta entonces a través de una primera cabina 8 de recogida manual de metal, hasta una primera trituradora 9 y una primera criba 6. En la cabina 8 de recogida manual de metal, unos operarios extraen las grandes piezas de metal 11 de las partículas de escoria situadas sobre la cinta transportadora 7. Una vez que las partículas de escoria se han machacado en la primera trituradora 9, pasan a través de una
50 primera criba 10, que las separa en tres fracciones: partículas mayores que 35 mm, partículas entre 14 mm y 35

5 mm, y partículas menores que 14 mm. La fracción de partículas mayores que 35 mm es llevada por una segunda cinta transportadora a través de una segunda cabina 13 de recogida manual de metal y de una primera cinta magnética 14 de separación de metal, donde se extraen más piezas o fragmentos de metal. Las partículas mayores que 35 mm se depositan entonces nuevamente en la primera trituradora 9. La fracción de partículas comprendidas entre 14 mm y 35 mm pasa por dentro de una segunda trituradora 17 y una segunda criba 18, donde, tras haber sido machada de nuevo, se separa en dos fracciones: una fracción de partículas más pequeñas que 14 mm y una fracción de partículas mayores que 14 mm. La fracción de partículas mayores que 14 mm se hace pasar, mediante una tercera cinta transportadora, a través de una segunda cinta magnética 20 de separación de metal, donde se extrae más metal 21, y se lleva de vuelta a la segunda trituradora 17.

10 La fracción de partículas más pequeñas que 14 mm procedente de la primera criba 10, así como la fracción de partículas más pequeñas que 14 mm procedente de la segunda criba 18 se unen de nuevo y se hacen pasar, juntas, a través de la tercera criba 22, que las separa en una fracción 23 de partículas más pequeñas que 4 mm y una fracción de partículas comprendidas entre 4 mm y 14 mm.

15 Dentro de esta fracción 23 de partículas más pequeñas que 4 mm, una fina fracción 24 de partículas más pequeñas que 0,5 mm es particularmente rica en γ -silicato de dicalcio y se utiliza, por tanto, en una realización particular del procedimiento de la invención, ilustrada en la Figura 3.

20 En este procedimiento, las partículas de dicha fina fracción 24 de escoria de acero inoxidable son primeramente agregadas para formar un material granular más basto o grueso 25 con una granulometría comprendida entre 0 y 4 mm, y son a continuación carburadas. El material granular carburado 26 puede ser entonces utilizado en una mezcla de hormigón con al menos un agente aglomerante hidráulico 27, tal como cemento Pórtland común, y agua 28, y esto constituye un sustituto, por ejemplo, de la arena porfídica [0-4 mm]. Sin embargo, puesto que las partículas de la fracción fina 24 pueden formar grandes terrones durante su almacenamiento, en particular al aire libre, en esta realización concreta se lleva a cabo una primera etapa de fragmentación en esos terrones antes de la etapa de agregación. Para este propósito, la fracción fina 24 es secada y, seguidamente, suministrada a través de una tolva 29 al interior de un escarificador rotativo 30, y cribada para extraer cualesquiera terrones remanentes que sean mayores de 4 mm, los cuales se suministran, a continuación, de vuelta al interior de la tolva 29.

30 Tras esta etapa de fragmentación, la fracción fina 24 es suministrada al interior de un dispositivo granulador 31 de disco o de bandeja, en cuyo interior las partículas de escoria de la fracción fina 24 son agregadas formando un material granular más grueso 25 en virtud de la rotación de un disco o bandeja inclinada alrededor de su eje principal 33. Se rocía agua 34 sobre el dispositivo granulador 31 para la agregación de las partículas de escoria. Pueden utilizarse para ello aguas efluentes altamente alcalinas procedentes de las etapas de tratamiento previas de la escoria. A fin de mejorar la retención del cromo y del molibdeno en el producto terminado, puede disolverse hidróxido de bario en esta agua 34 en una concentración de, por ejemplo, de 0,05 a 0,5 mol/l, preferiblemente entre 0,1 y 0,2 mol/l. Sin embargo, pueden considerarse en lugar de ello compuestos de bario solubles en agua alternativos, tales como el cloruro de bario, o bien puede prescindirse completamente de los compuestos de bario, en particular cuando la filtración de cromo y de molibdeno no es particularmente un problema. El propósito de introducir dicho compuesto de bario es formar molibdato de bario, $BaMoO_4$, en las partículas de escoria. Este molibdato de bario no solo presenta una baja solubilidad en agua, y ello incluso en condiciones fuertemente básicas, sino que también favorece la inmovilización de los iones de cromo. Además, cabe esperar, finalmente, que la adición de compuestos de bario solubles en agua mejore las propiedades mecánicas del mortero y/u hormigón que contiene el material granular carburado 26.

45 La escoria de acero fresca o recientemente obtenida contiene por lo común óxidos de calcio y de magnesio. Para una carburación más completa de la escoria, estos óxidos pueden ser hidratados y convertidos en óxidos de calcio y de magnesio susceptibles de ser carburados. En esta realización particular, la fracción fina 24 es almacenada al aire libre durante algún tiempo antes de las etapas de agregación y carburación, de tal manera que se produce al menos una hidratación parcial de forma natural como consecuencia de la humedad ambiental. Si la fina fracción de escoria de acero es, sin embargo, tan reciente que aún no ha sido sustancialmente hidratada por la humedad ambiental, puede resultar ventajoso disolver también otros aditivos tales como el acetato de calcio y/o de magnesio y/o sales, tales como, en particular, el cloruro de calcio, en el agua 34, al objeto de acelerar esta reacción de hidratación. Las Tablas 1 a 4 muestran los resultados de los ensayos de hidratación en muestras calcinadas (y, por tanto, sustancialmente carentes de hidróxido de calcio y de magnesio) de la fracción fina 24:

Tiempo de hidratación [min]	Mg(OH) ₂ [% en peso]	Ca(OH) ₂ [% en peso]	Hidróxidos totales [% en peso]
43	0,00	0,00	0,00
236	0,00	0,00	0,00
514	0,08	0,14	0,22

ES 2 371 048 T3

3.000	0,11	0,10	0,21
-------	------	------	------

Tabla 1: Hidratación con el 20% en peso de agua pura

Tiempo de hidratación [min]	Contenido de Mg(OH) ₂ [% en peso]	Contenido de Ca(OH) ₂ [% en peso]	Hidróxidos totales [% en peso]
105	0,89	0,47	1,20
320	0,78	0,63	1,41
1.080	0,73	0,32	1,23
2.653	0,86	0,40	1,26
4.379	0,76	0,53	1,30

Tabla 2: Hidratación con el 20% en peso de una solución acuosa de acetato de Mg 0,5M

Tiempo de hidratación [min]	Contenido de Mg(OH) ₂ [% en peso]	Contenido de Ca(OH) ₂ [% en peso]	Hidróxidos totales [% en peso]
86	1,34	0,08	1,42
163	1,09	0,80	1,89
829	1,07	1,01	2,08
1.276	1,11	0,89	2,00
1.914	1,02	0,91	1,93

5 Tabla 3: Hidratación con el 20% en peso de una solución acuosa de acetato de Ca 0,5M

Tiempo de hidratación [min]	Contenido de Mg(OH) ₂ [% en peso]	Contenido de Ca(OH) ₂ [% en peso]	Hidróxidos totales [% en peso]
84	0,00	0,00	0,00
776	0,00	0,61	0,61
1.464	0,30	0,87	1,17
3.113	0,16	0,72	0,88

Tabla 4: Hidratación con el 20% en peso de una solución acuosa de CaCl₂ 0,5M

10 Como puede observarse de estos resultados, tales aditivos disueltos en soluciones acuosas pueden acelerar significativamente la hidratación de los óxidos de calcio y de magnesio para formar hidróxidos en la fina fracción 24 de escoria de acero.

15 Si la velocidad de rotación así como la inclinación del dispositivo granulador 31 se mantienen constantes, el tamaño de grano del material granular más grueso 25 que se obtiene en esta etapa de agregación puede controlarse de forma aproximada mediante la regulación del flujo de agua 34 y del tiempo de permanencia de las partículas de escoria en el dispositivo granulador 31. Después de ser extraído del dispositivo granulador 31, el material granular 25 se suministra al interior de una criba 35 para extraer los granos de tamaño excesivo, en esta realización particular, los que tienen por encima de 4 mm. Por último, puede utilizarse también una criba fina para quitar los granos de tamaño demasiado pequeño, por ejemplo, los que tienen menos de 1 mm.

Mediante el flujo de agua 34, es también posible controlar el contenido de agua de los granos de las finas partículas de escoria de acero agregadas que se obtienen de esta forma, y, por medio de ello, su densidad de Proctor y su

empaquetamiento. Por “densidad de Proctor” se entiende la masa por unidad de volumen, seca y compactada, de estos agregados, según se determina, por ejemplo, pero no necesariamente, por el ensayo de compactación de Proctor original, según se describe en ASTM D698 / AASHTO T99, que se incorpora aquí como referencia y se sirve de un molde de 10,2 cm (4 pulgadas) de diámetro que alberga 850 cm³ (1/30 de pie cúbico) de materia granular o en polvo, y establece la compactación de tres tomas o extracciones independientes de esta materia granular o en polvo utilizando 25 golpes de un martillo de 2,49 kg (5,5 lb) que cae 30,5 cm (12 pulgadas). Para esta realización particular del procedimiento de la invención, los resultados de los ensayos de compactación de Proctor originales llevados a cabo con muestras de la fina fracción 24 de escoria de acero, que se presentan en la Tabla 5, han demostrado que es un contenido de agua de en torno al 22% en peso el que garantiza aproximadamente el empaquetamiento de más alta densidad de las partículas de escoria de acero de esta fracción 24 de entre 0 y 0,5 mm:

Contenido de agua [% en peso]	13,5	16,7	18,8	22,7	25,8
Densidad en seco [kg/m ³]	1.625	1.685	1.690	1.700	1.625

Tabla 5: Densidad de Proctor en relación con el contenido de agua de la fracción de 0-0,5

Debe apreciarse que el contenido de agua correspondiente a la densidad de Proctor más alta variará con la mineralogía y la distribución de tamaños de las partículas. Por ejemplo, ensayos que añadían cantidades crecientes de partículas de la fracción de 0,5-2 mm de la misma escoria a la fracción 24 de 0-0,5 mm, y que se muestran en la Tabla 6, han encontrado que se reduce de una forma estable o constante el contenido de agua para la densidad de Proctor óptima:

0-0,5 mm [% en peso]	0,5-2 mm [% en peso]	Humedad óptima [% en peso]
100	0	22
75	25	17
50	50	14
25	75	11

Tabla 6: Contenido de agua para la densidad de Proctor máxima

El contenido de agua también será importante para la carburación de las partículas, al facilitar el transporte del dióxido de carbono que reacciona con las partículas.

En la siguiente etapa, este material granular más basto o grueso 25 es carburado. En una realización particular, esta etapa de carburación puede llevarse a cabo de una manera continua, por ejemplo, dentro de un tambor rotativo inclinado 36 con una fuente de suministro 37 de gases de combustión y un escape 38 de gases de combustión. El material granular 25 es transportado por gravedad en contra del flujo de los gases de combustión en el interior del tambor 36. Dichos gases de combustión pueden ser aportados, por ejemplo, por un incinerador, una planta de generación de energía, un alto horno o un horno de calcinación de cemento, sustancialmente a la presión atmosférica y a una temperatura de en torno a 50°C, con aproximadamente el 10% en volumen de CO₂ y una humedad del 98%. El tiempo de carburación puede ser regulado por las dimensiones del tambor 36, por su inclinación y/o su velocidad de rotación. Se ha encontrado que puede conseguirse un grado sustancial de carburación en un tiempo tan corto como 10 minutos. Si bien en esta realización particular la carburación puede llevarse a cabo de forma continua, será también posible, alternativamente, realizar, en su lugar, una carburación por tandas o lotes.

Los gases de combustión que salen del tambor rotativo 36 a través del escape 38 de gases de combustión contienen una cantidad significativa de dióxido de carbono. Puesto que el agua para el tratamiento altamente básica, con un valor de pH que puede ser mayor de 12, puede ser la efluente, por ejemplo, de la trituración y el lavado previos de la escoria de acero, estos gases de combustión pueden aún ser utilizados para neutralizar dicha agua de proceso efluente.

Puesto que el agua líquida contenida en el material granular 25 favorece la carburación de las partículas de escoria de acero, la humedad de los gases de combustión dentro del tambor se controla, preferiblemente, de manera que no caiga por debajo del 75%, a fin de evitar que el material granular 25 se seque por completo. Es más, esta humedad también garantiza una hidratación más completa de los óxidos de calcio y de magnesio contenidos en las partículas de escoria de acero con el fin de producir los hidróxidos de calcio y de magnesio que reaccionarán seguidamente con el dióxido de carbono de los gases de combustión para formar carbonatos de calcio y de magnesio.

Mientras que antes de la carburación los granos del material granular 25 son aún altamente terrosos o desmenuzables, tras esta etapa de carburación, los carbonatos de calcio y de magnesio unen unas con otras las

5 partículas de escoria de cada grano del material granular carburado resultante 26, proporcionándoles una resistencia mecánica significativa. Y lo que es más importante, estos carbonatos tienen a cerrar las microgrietas de la superficie de las partículas de escoria, lo que reduce significativamente su capacidad para absorber más agua y, por lo tanto, mejora la susceptibilidad de ser trabajadas de las mezclas de hormigón y de mortero que incorporan este material granular carburado 26 como sustituto, por ejemplo, de la arena.

10 El contenido de agua máximo de “superficie seca” de la escoria de acero fina no tratada de la anteriormente mencionada fracción 24 de entre 0 y 0,5mm, se ha medido de acuerdo con la Norma europea EN 1097-6 (o BS 812: parte 2:1975) en un valor del 36% en peso. Se ha medido el de esa misma fracción fina de escoria, carburada y agregada, en el 19,5% en peso. La carburación reduce, por tanto, claramente la absorción de agua de las partículas de escoria de acero.

15 Se han llevado a cabo también ensayos comparativos sobre el mojado y el secado de escoria fina de acero no tratada de la anteriormente mencionada fracción 24 de entre 0 y 0,5 mm, y del material granular carburado 26. En cada caso, el material ha sido previamente secado, pesado y colocado en una fina capa dentro de una criba o tamiz. Este tamiz se ha sumergido a continuación en agua y se ha determinado el contenido total de agua después de diversos periodos de tiempo por el incremento en peso del material mojado. La cantidad de agua adsorbida, es decir, retenida en torno a, y entre, las partículas sueltas y los granos, pero no dentro de estos, se ha determinado en cada caso restando del contenido total de agua más alto el contenido de agua de “superficie seca” máximo previamente medido de cada material. Esto ha dado como resultado un 27% en peso para la fina fracción no tratada 24 y sólo un 5,75% en peso para el material granular carburado 26.

20 Después de una inmersión de 25 minutos, el tamiz con el material mojado se ha colocado, en cada caso, para secarse en un horno de aire caliente a 52°C. El contenido total de agua tras distintos periodos de tiempo de secado se ha determinado entonces de un modo similar.

25 Las Tablas 6 y 7 muestran los resultados de este mojado y secado comparativos, respectivamente, de la escoria fina de acero no tratada y del material granular carburado 26. Para cada contenido total de agua, el equivalente de “superficie seca” absorbido en el seno de las partículas sueltas o granos se ha calculado restando de él el contenido de agua previamente calculado adsorbido sobre y entre las partículas sueltas y los granos. Los gráficos correspondientes a estos resultados se han representado también en las Figuras 5 y 6.

	Tiempo [min]	Contenido total de agua [% en peso]	Equivalente de “superficie seca” [% en peso]
Material sobre tamiz de 0,5 mm, mojado	0	0,00	0
	5	66,85	39,85
	10	64,33	37,33
	15	62,08	35,08
	20	64,33	37,33
	25	62,08	35,08
Material sobre tamiz de 0,5 mm, secado (52 °C)	25	62,08	35,08
	40	42,70	
	55	29,78	29,78
	70	17,13	17,13
	85	5,06	5,06
	100	0,00	0,00
	115	0,00	0,00
	145	0,00	0,00

Tabla 6: Mojado y secado de escoria de acero no tratada

	Tiempo [min]	Contenido total de agua [% en peso]	Equivalente de "superficie seca" [% en peso]
Material sobre tamiz de 0,5 mm, mojado	0	0,00	0
	5	20,89	15,14
	10	26,24	21,99
	15	24,06	18,31
	20	24,46	18,71
	25	25,25	19,50
	30	25,25	19,50
Material sobre tamiz de 0,5 mm, secado (52°C)	30	25,25	19,50
	45	17,13	11,38
	60	6,04	
	75	1,88	1,88
	90	0,89	0,89
	105	0,50	0,50
	120	0,30	0,30
	135	0,30	0,30
	150	0,30	0,30

Tabla 7: Mojado y secado de material granular carburado 26

5 Como puede observarse en estas tablas y gráficos, aparte de la menor absorción de agua como consecuencia de la carburación, el material granular carburado 26, debido a su mejor drenaje, presenta también una adsorción de agua mucho más baja, lo que reduce considerablemente su aumento de peso cuando se moja así como el intervalo de variación del contenido total de agua. Esto facilita su manejo y transporte considerablemente. Es más, el material granular carburado 26 muestra una retención de los metales pesados mejorada con respecto a las partículas de escoria de acero inoxidable carburadas pero no agregadas, tal como se muestra por los resultados de los ensayos de filtración o lixiviación de molibdeno y cromo de acuerdo con la DIN 38414-S4, llevados a cabo con ambos materiales y que se reproducen en la Tabla 8:

	Mo [mg/l de material lixiviado]	Cr [mg/l de material lixiviado]
Partículas carburadas, no agregadas	0,47	0,12
Material granulado (primer ensayo)	0,20	0,12
Material granular (segundo ensayo)	0,10	0,06

Tabla 8: Lixiviación de metales pesados en el material carburado

También, la elevada estabilidad química de los carbonatos de calcio y de magnesio, en comparación con los óxidos o hidróxidos de calcio y de magnesio, garantiza la durabilidad mejorada del mortero u hormigón producido con el uso de este material granular carburado 26.

15 La Figura 3 muestra la curva de distribución de tamaños de grano de este material granular carburado 26, en comparación con la de la arena porfídica 40 de entre 0 y 4 mm disponible comercialmente para la construcción. Como puede observarse en este gráfico, estos materiales exhiben distribuciones de tamaños de grano muy similares. El material granular carburado 26 tiene una densidad volumétrica de alrededor de 1.350 kg/m³, que es

considerablemente inferior a la densidad volumétrica de dicha arena, la cual es de en torno a 1.840 kg/m³. Sin embargo, esto es un efecto colateral ventajoso que puede tener como resultado una reducción de los costes de transporte así como del peso de las construcciones erigidas utilizando el material granular carburado 26.

5 Para producir mortero, este material granular carburado 26 se mezcla con cemento y con agua. La Tabla 9 muestra las composiciones de tres ejemplos, A, B y C, de dicho mortero y de dos ejemplos comparativos, D y E, de mortero convencional producido utilizando arena porfídica de entre 0 y 4 mm. El mortero A comprende agua, un cemento Pórtland común (CEM I) y un material granular carburado 26, producido sin la adición de compuestos de bario y carburado durante aproximadamente 3 horas, en tanto que los morteros B y C comprenden agua, un material granular carburado 26 producido con la adición de hidróxido de bario y, respectivamente, diferentes tipos de cemento, a saber, el mismo cemento Pórtland común (CEM I) que el del mortero A, y un cemento de GGBFS (CEM IIIB). Los dos morteros comparativos C y E comprenden agua, arena porfídica de 0-4 mm y, respectivamente, CEM I y CEM IIIB. Estos ejemplos comparativos siguen las especificaciones de la norma EN-196/1, a saber, en peso, una parte de cemento, tres partes de arena estándar y media parte de agua, en tanto que, en los ejemplos que contienen el material granular carburado 26, se ha tenido en cuenta la densidad más baja de este material granular carburado 26, de tal manera que hay solo dos partes de material granular carburado 26 por cada parte de cemento.

MORTERO	CEMENTO	RELACIÓN AGUA/CEMENTO (EN PESO)	RELACIÓN ARENA/CEMENTO (EN PESO)	RELACIÓN MATERIAL GRANULAR/CEMENTO (EN PESO)
A	CEM I	0,5	0	2
B	CEM II	0,5	0	2
C	CEM IIIB	0,5	0	2
D	CEM I	0,5	3	0
E	CEM IIIB	0,5	3	0

Tabla 9: Ejemplos comparativos de morteros

Tras su fraguado, muestras de estos morteros A, B, C, D y E se han sometido a ensayos de resistencia mecánica. La Tabla 10 muestra los resultados de estos ensayos mecánicos:

MORTERO	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN [MPa]	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [MPa]
A	3,98	31,81
B	4,85	28,09
C	4,64	24,04
D	9,30	49,41
E	9,52	46,97

Tabla 10: Resistencia a la flexión y a la compresión de muestras de mortero

20 Si bien las propiedades mecánicas de las muestras producidas utilizando el material granular carburado 26 parecen ser sustancialmente más bajas que las de las muestras de referencia, siguen siendo adecuadas para aplicaciones de construcción en las que estas propiedades no son críticas.

Las muestras de los morteros A, B y C se han sometido también a ensayos de lixiviación de molibdeno y de cromo de acuerdo con la DIN 38414-S4. La Tabla 11 muestra los resultados de estos ensayos:

MORTERO	MOLIBDENO [MG/L]	CROMO [MG/L]
A	0,10	< 0,10
B	< 0,10	< 0,10
C	0,14	< 0,10

25 Tabla 11: Lixiviación de molibdeno y de cromo según la DIN 38414-S4

Como puede observarse por estos resultados, las muestras que contienen el material granular carburado 26 presentan muy buenas características de retención del cromo y el molibdeno, aptas para satisfacer incluso algunas

5 de las regulaciones medioambientales más exigentes. Tanto si se usan compuestos de bario como si no, estas propiedades de retención pueden también ser mejoradas amortiguando el pH de las partículas de escoria de acero carburadas, de tal manera que permanezca comprendido entre 12 y 13. Los ensayos de lixiviación se han llevado a cabo con muestras finamente molidas del mortero A en soluciones acuosas de creciente acidez. En cada ensayo, se han añadido 10 gramos de mortero finamente molido a 100 ml de solución acuosa, y esta se ha agitado durante 24 horas en una mesa vibratoria. Para reducir el pH de la mezcla, se han aplicado soluciones acuosas con concentraciones crecientes de ácido nítrico (HNO_3).

% de ácido (volumen)	pH	mg/l de material lixiviado							
		B	Na	Mg	K	Ca	Cr	Mo	Ba
0	12,42	8,84	86,30	0,00	129,80	430	0,05	0,04	
1	12,00	8,66	120,90	0,00	191,40	2.994	0,13	0,15	4,81
3	10,79	20,93	136,80	0,00	153,60	8.025	0,50	0,30	4,11
6	8,62	53,60	149,90	265,75	154,85	17.295	0,44	0,90	5,91
9	7,85	111,0	223,30	1.894,5	179,35	27.285	0,03	1,26	
12	3,30	255,2	283,75	4.111,0	290,70	50.050	4,32	0,02	
13	1,93	275,5	143,05	1.101,0	185,50	14.510	69,10	1,50	

Tabla 12: Material lixiviado del mortero A en condiciones de acidez creciente

10 La Tabla 12 muestra, por tanto, cómo es preferible mantener un elevado pH en el mortero u hormigón producido utilizando el método de la invención. Esto puede conseguirse, por ejemplo, disolviendo hidróxidos de sodio y/o de potasio en el agua 34 antes de su uso en la etapa de agregación, y estos en concentración, por ejemplo, de entre aproximadamente 0,05 y 0,5 mol/l, preferiblemente entre 0,1 y 0,2 mol/l, y/o mediante el uso de un efluente de agua de proceso básico que resulta, por ejemplo, del tratamiento de la escoria.

15 Otra posibilidad es la adición de una pequeña cantidad, por ejemplo, el 5% en peso, de un agente aglomerante hidráulico, en particular, de cemento Pórtland común, por ejemplo, el cemento anteriormente mencionado CEM I, a las partículas de escoria de acero de la fracción fina 24, antes de, y/o durante, la etapa de agregación. Esto no solo mejora las propiedades mecánicas del material granular resultante, sino que también, debido a la alcalinidad del cemento Pórtland común, tiene también una acción amortiguadora adicional y también resulta tener un efecto adicional positivo a la hora de reducir la filtración o lixiviación tanto del cromo como del molibdeno.

20 Si bien la presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas proporcionadas a modo de ejemplo, resultará evidente que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios en estas realizaciones sin apartarse del ámbito más amplio de la invención, según se establece en las reivindicaciones. Por ejemplo, el contenido de agua que tiene como resultado la densidad máxima de empaquetamiento puede ser determinado por ensayos alternativos, tales como, por ejemplo, el ensayo de "Proctor modificado", ASTM D1557 / AASHTO T180, que también se incorpora como referencia y que utiliza el mismo molde pero diferentes parámetros de compactación, u otros ensayos relacionados que se sirven de moldes, métodos de compactación o sistemas de medición diferentes. La carburación puede también llevarse a cabo utilizando un agente químico distinto del dióxido de carbono, o en un estado diferente del gaseoso. A fin de extraer inclusiones finas de metal, la fracción fina de partículas de escoria puede también ser más finamente molida antes de la etapa de agregación. Dicha etapa de agregación puede también llevarse a cabo por otros medios distintos que el dispositivo granulador de disco o de bandeja anteriormente descrito, tal como, por ejemplo, una prensa de conglomeración. Con el fin de reducir la concentración de cromo (VI) en las partículas de escoria, puede añadirse también un agente reductor, tal como, por ejemplo, el sulfato de hierro (II), en particular, el sulfato de hierro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a las partículas de escoria. La duración de la carburación puede ser ajustada de acuerdo con las circunstancias, y la carburación puede llevarse a cabo utilizando un equipo diferente del tambor rotativo anteriormente descrito. De acuerdo con ello, la descripción y los dibujos deben ser considerados en un sentido ilustrativo, en lugar de en un sentido restrictivo.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para producir un material granular (26) para su mezcla con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua para producir mortero u hormigón, caracterizado por que comprende:
- 5 una etapa de agregación, en la que dichas partículas de escoria procedentes de al menos una fina fracción (24) de escoria de acero que contiene una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, son agregadas en granos más grandes con el fin de formar un material granular más basto o grueso (25); y
- 10 una etapa de carburación en la que dichas partículas de escoria de acero contenidas en dicho material granular más grueso (25) son carburadas por medio de dióxido de carbono con el fin de producir un material granular carburado (26) cuyos granos contienen dichas partículas de escoria de acero, unidas o ligadas entre sí por una matriz sólida que contiene carbonatos formados durante la etapa de carburación.
- 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el contenido de agua de dichos granos más grandes, durante la etapa de agregación, es controlado de tal manera que, en el extremo de dicha etapa de agregación, está comprendido dentro de un intervalo de entre el 5% en peso, preferiblemente el 3% en peso, por encima y por debajo del contenido de agua óptimo que da como resultado una densidad en seco máxima en un ensayo de compactación de Proctor llevado a cabo de acuerdo con ASTM D698 / AASHTO T99 con las partículas utilizadas para producir los granos más grandes.
- 15 3.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas partículas de escoria de acero tienen tamaños no mayores que x, siendo x no mayor que 4 mm, preferiblemente no mayor que 3 mm, más preferiblemente, no mayor que 2 mm y, de la forma más preferida, no mayor que 1 mm.
- 20 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que dichos granos tienen tamaños de hasta, e incluyendo, y, siendo y más grande que 2x, preferiblemente más grande que 3x, más preferiblemente más grande que 4x y, de la forma más preferida, más grande que 5x.
- 25 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que y es más pequeño que 25 mm, preferiblemente más pequeño que 20 mm y, más preferiblemente, más pequeño que 15 mm.
- 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho material granular más grueso (25) es agitado durante dicha etapa de carburación, preferiblemente de una manera sustancialmente continua.
- 30 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se añade un agente aglomerante, en particular cemento Pórtland común, a dichas partículas de escoria de acero antes de, y/o durante, dicha etapa de agregación, en particular con una relación de peso con respecto a las partículas de escoria de acero comprendida entre el 1% el 10%.
- 35 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedente, en el cual dicho material granular carburado contiene al menos el 2% en peso, preferiblemente al menos el 3% en peso y, más preferiblemente, al menos el 4% en peso de carbonatos (expresados como CO_3^{2-}) producidos durante la etapa de carburación.
- 40 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicha carburación se lleva a cabo utilizando un gas, tal como, por ejemplo, gases de combustión, que comprende al menos el 5% en volumen, preferiblemente al menos el 8% en volumen y, más preferiblemente, al menos el 10% en volumen de dióxido de carbono.
- 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual dicho gas se utiliza subsiguientemente para rebajar el pH de un agua efluente que tiene un pH mayor que 11.
- 45 11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, en el cual dicho gas comprende menos del 30% en volumen, preferiblemente menos del 25% en volumen y, más preferiblemente, menos del 20% en volumen de dióxido de carbono.
- 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas partículas de escoria de acero son partículas de escoria de acero inoxidable que comprenden, en particular, al menos 3.000 ppm, más particularmente, al menos 5.000 ppm, de cromo.
- 50 13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas partículas de escoria de acero inoxidable comprenden al menos 100 ppm, en particular al menos 1.000 ppm y, más particularmente, al menos 2.500 ppm de molibdeno.
- 14.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se

ES 2 371 048 T3

añade un compuesto de bario soluble en agua a las partículas de escoria de acero antes, al menos, de dicha etapa de carburación.

- 5 15.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se añade una base, en particular hidróxido de sodio y/o potasio, a las partículas de escoria de acero antes, al menos, de dicha etapa de carburación, a fin de contrarrestar una acidez incrementada debida a la etapa de carburación, preferiblemente para amortiguar las partículas de escoria de acero carburadas a un pH mayor que 11,5, más particularmente, mayor que 12.
- 10 16.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas partículas de escoria de acero contienen al menos el 3% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso y, más preferiblemente, al menos el 7% en peso de γ -silicato de dicalcio.
- 17.- Un material granular carburado (26) que tiene granos que comprenden partículas de escoria de acero agregadas que contienen una cantidad significativa de γ -silicato de dicalcio, en particular al menos el 3% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso y, más preferiblemente, al menos el 7% en peso, y unidas en el seno de cada grano por una matriz sólida que comprende al menos carbonatos de calcio y/o de magnesio.
- 15 18.- Un material granular carburado de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual dichas partículas de escoria de acero están compactadas o empaquetadas dentro de cada grano con una densidad de empaquetamiento no menor del 5% menos que la densidad de Proctor máxima, según se determina por un ensayo de compactación de Proctor de acuerdo con ASTM D698 / AASHTO T99, llevado a cabo con dichas partículas de escoria de acero.
- 20 19.- Un material granular carburado (26) de acuerdo con la reivindicación 17 o la reivindicación 18, con una densidad volumétrica menor que 1.800 kg/m^3 , preferiblemente menor que 1.600 kg/m^3 y, más preferiblemente, menor que 1.500 kg/m^3 .
- 25 20.- Un procedimiento para producir mortero u hormigón mediante la mezcla de un material granular carburado (26) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, con al menos un agente aglomerante hidráulico y con agua.

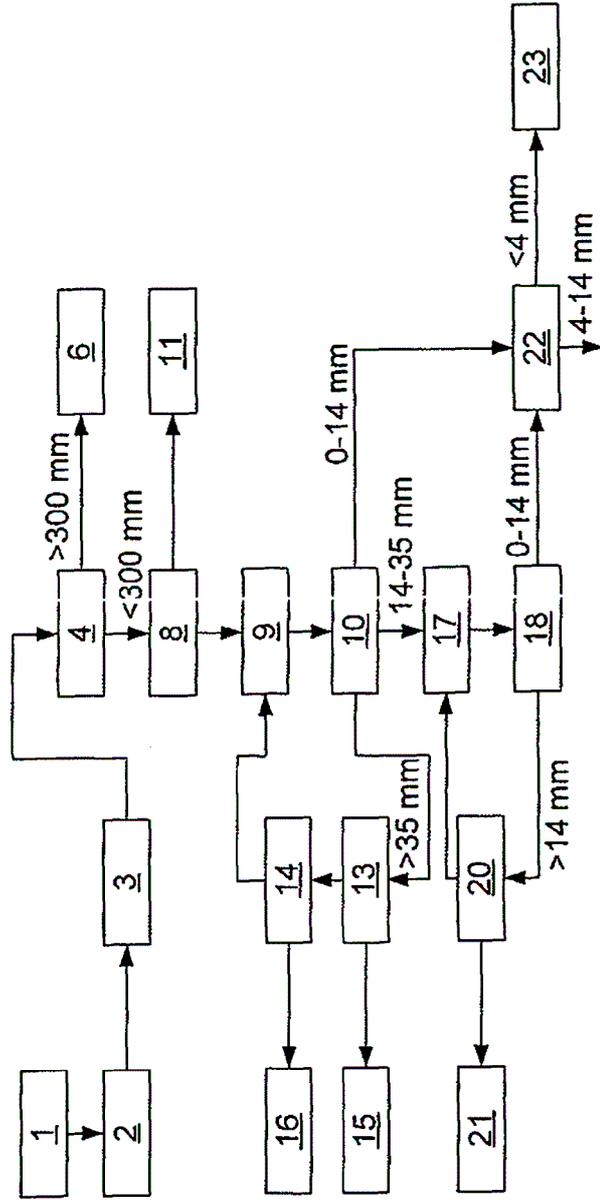
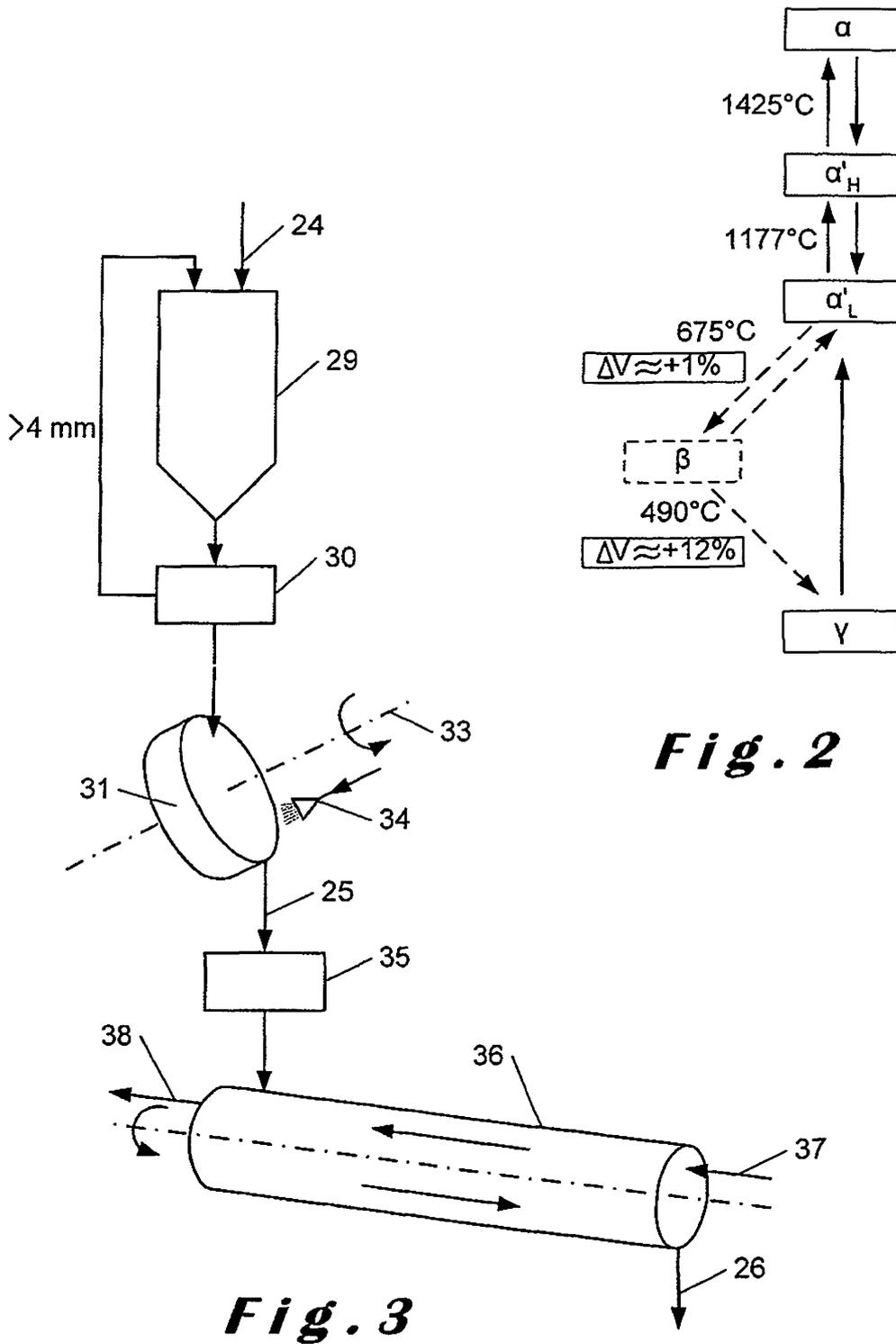


Fig. 1



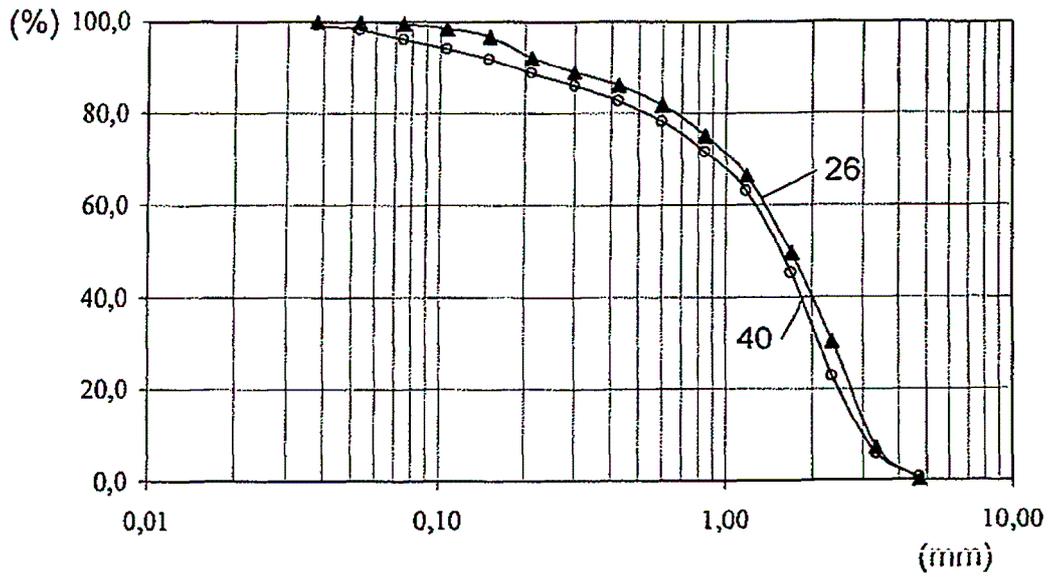


Fig. 4

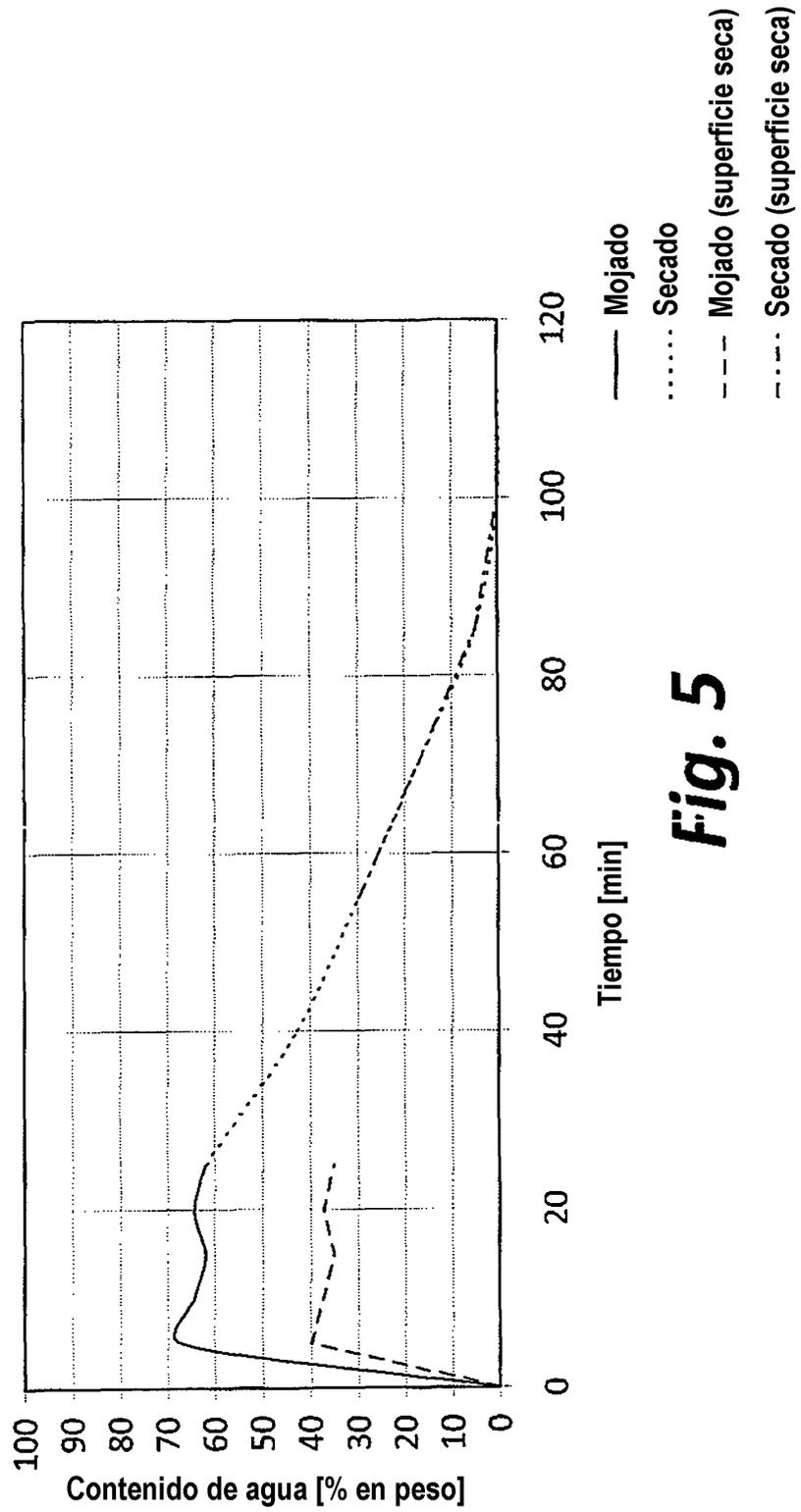


Fig. 5

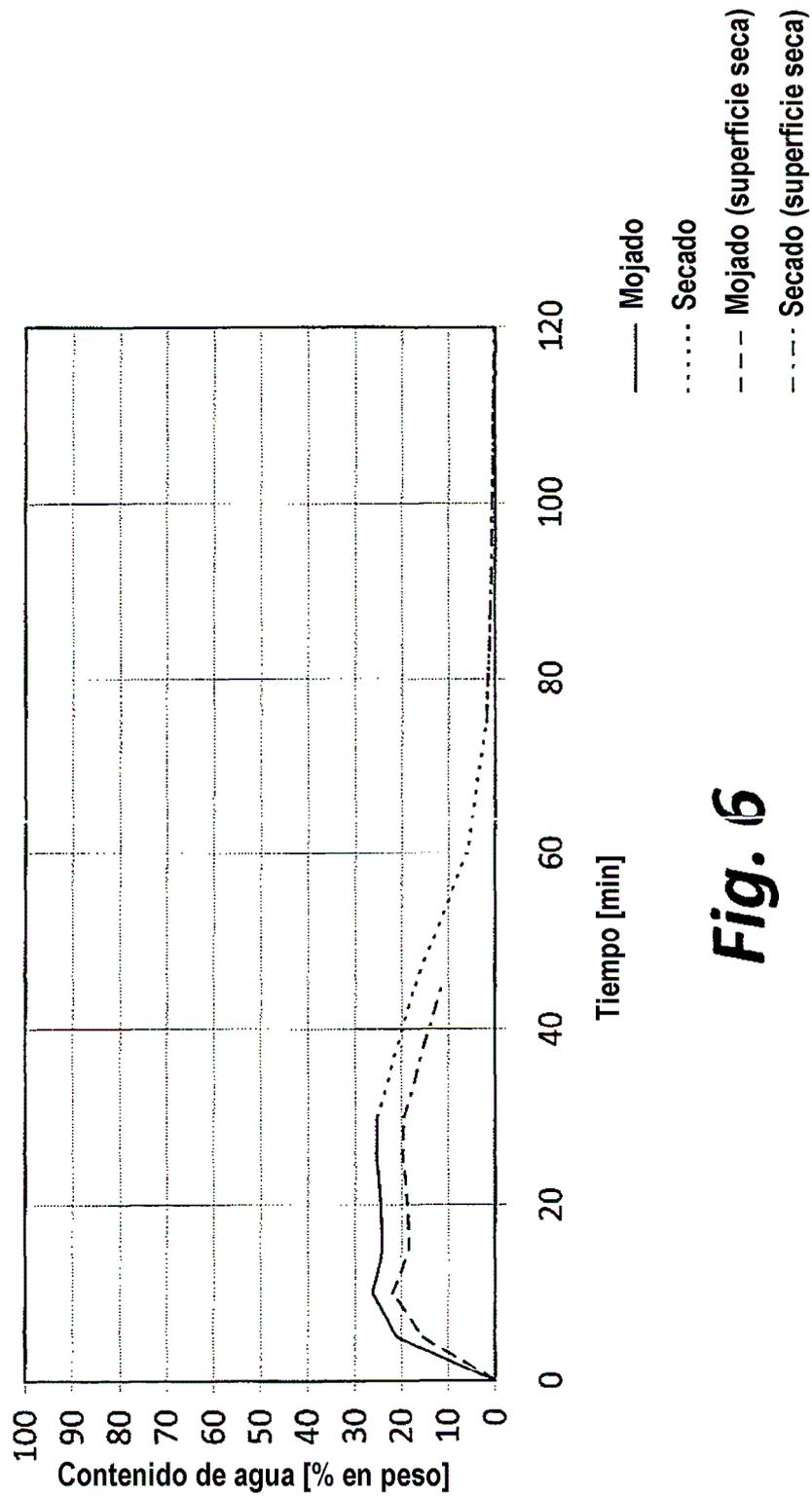


Fig. 6